

К юбилею академика РАН Б. А. Трофимова

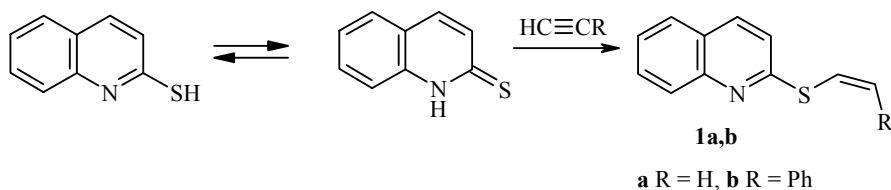
Д. Г. Ким

## СИНТЕЗ И ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИЯ 2-АЛКЕНИЛТИОХИНОЛИНОВ

Бромирование 2-винилтиохинолина и *цис*-2-стирилтиохинолина молекулярным бромом приводит к образованию бромидов 2-бром(3-фенил)-2,3-дигидротиазоло-[3,2-*a*]хинолиния, а 2-аллилтиохинолина – к смеси бромидов 2- и 3-бромметил- 2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния. Иод реагирует с 2-аллилтиохинолином с образованием трииодида 3-иодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния.

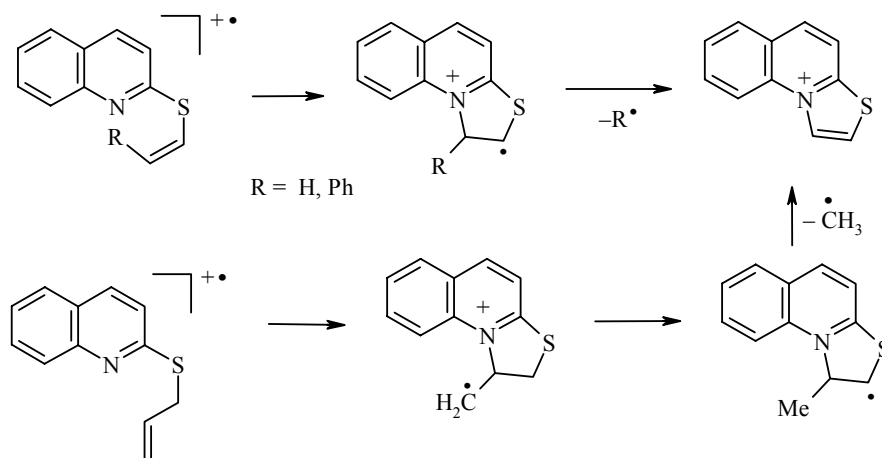
**Ключевые слова:** 2-алкенилтиохинолины, галогениды тиазоло[3,2-*a*]хинолиния, галогенциклизация.

Ранее [1] было показано, что 2-аллилтио-4-метилхинолин реагирует с галогенами с образованием галогенидов 3-иодметил-9-метил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния. В настоящей работе исследовано взаимодействие 2-винилтиохинолина (**1a**), *цис*-2-стирилтиохинолина (**1b**) и 2-аллилтиохинолина (**2**) с бромом и иодом. Винилсульфиды **1a,b** получены при взаимодействии 2-хинолинтиона с ацетиленом и фенилацетиленом в различных условиях [2]. Подобно 2-пиридинтиону [3] 2-хинолинтион реагирует с ацетиленом под давлением при 190–200 °С, независимо от природы катализатора [KOH, CuCl, Cd(OAc)<sub>2</sub>], исключительно по атому серы с образованием сульфида **1a**.

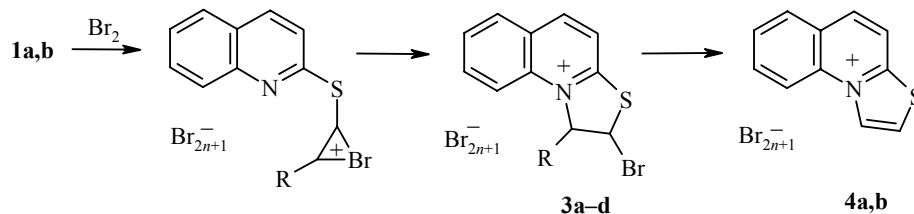


Взаимодействие 2-хинолинтиона с фенилацетиленом в диоксане и ДМСО протекает регио- и стереоспецифично с образованием соединения **1b** и подчиняется правилу *транс*-присоединения тиолов к замещенным ацетиленам [4–6]. Реакция в диоксане протекает в автоклаве при 150–180 °С, а в суперосновной среде (ДМСО + KOH) [5] – при 90–100 °С и атмосферном давлении.

В масс-спектрах соединений **1a,b** и **2** имеются пики молекулярных ионов средней интенсивности. Самым интенсивным для всех этих соединений является пик с *m/z* 186, который, по-видимому, представляет собой катион тиазоло[3,2-*a*]хинолиния, образующийся по следующим схемам:



При взаимодействии соединения **1a** с бромом при 0 °С основными продуктами являются бромид и трибромид 2-бром-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния **3a,b**, а при комнатной температуре – бромид и трибромид тиазоло[3,2-*a*]хинолиния **4a,b**. Трибромиды **3b** и **4b** легко реагируют с ацетоном с образованием монобромидов **3a** и **4a**.

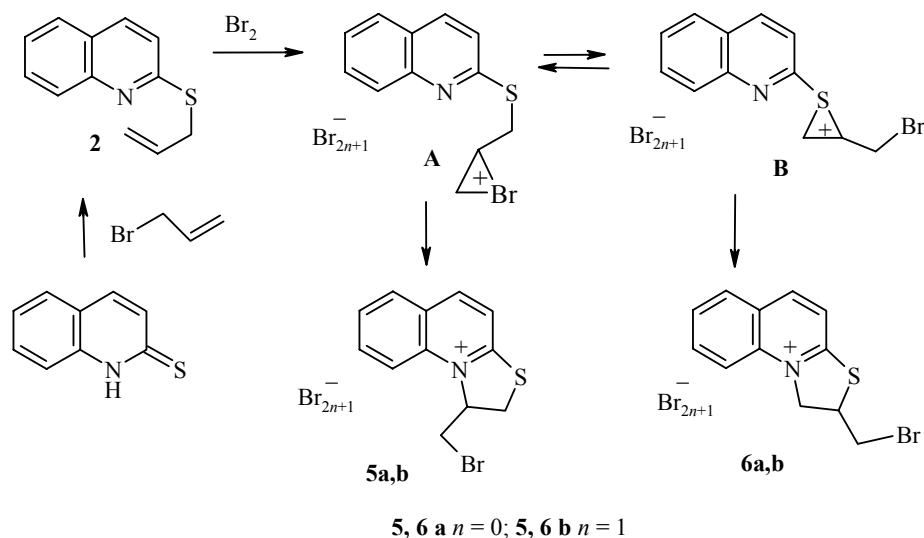


**3 a, c, 4a n = 0; 3 b, d, 4b n = 1; 3 a, b R = H, c, d R = Ph**

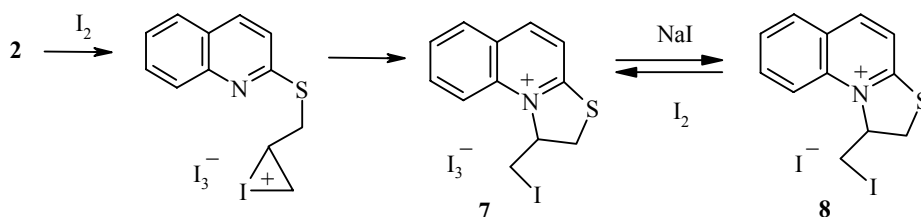
Соединение **1b** реагирует с бромом при комнатной температуре с образованием бромид и трибромид 2-бром-3-фенил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния **3c,d**.

При бромировании соединения **2** в CCl<sub>4</sub> образуется бромид 3-бромметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (**5**), который практически сразу осажается из реакционного раствора. Затем из раствора выпадает смесь бромид **5** и бромид 2-бромметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (**6**).

По-видимому, соединение **2** образует с бромом бромониевый ион **A**, который переходит в тирианиевый ион **B**. Из бромониевого иона образуется бромид **5**, а из тирианиевого – бромид **6**.



При взаимодействии сульфида **2** с иодом образуется трийодид 3-иодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (**7**). Трийодид **7** реагирует с иодидом натрия с образованием иодида 3-иодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (**8**), который, в свою очередь, реагирует с иодом с образованием трийодида **7**.



В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  бромидов и иодидов **3–7** сигналы протонов пиридинового цикла по сравнению со спектрами исходных сульфидов **1a,b** и **2** значительно ( $\sim 1$  м. д.) смещены в слабое поле, что обусловлено влиянием кватернизованного атома азота.

Значительно сложнее протекает взаимодействие соединений **1a,b** с иодом. Наряду с продуктами иодциклизации образуются комплексы с иодом, которые не удалось разделить.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **1a,b**, **2**, **3a** и **7** получены на спектрометре Tesla (100 МГц), соединений **3c**, **4–6** – на спектрометре Bruker (300 МГц), внутренний стандарт ТМС (соединений **1–6** в ДМСО- $d_6$ , соединения **7** – ацетоне- $d_6$ ). Масс-спектры (ЭУ, 70 эВ) зарегистрированы на приборе ГЖХ/МС фирмы Hewlett Packard, газовый хроматограф HP-5890, серия II, масс-селективный детектор HP-5972.

**2-Винилтиохинолин (1a).** В автоклаве нагревают 1 ч при 175–185 °С смесь 4.84 г (30 ммоль) 2-хинолинтиона, 1.68 г (30 ммоль) КОН, 70 мл диоксана и 3 мл воды и ацетилена под давлением 15 атм. Отгоняют диоксан, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 3.71 г (66%). Т. кип. 145 °С (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 5.46 (2H, д, д, J = 11.0 и J = 18.0, =CH<sub>2</sub>); 6.95 (1H, м, CH=); 7.10–7.90 (6H, м, аром. протоны). Найдено, %: С 70.71; Н 4.92; S 16.79. C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NS. Вычислено, %: С 70.55; Н 4.84; S 17.12.

**цис-2-Стирилтиохинолин (1b).** Смесь 1.61 г (10 ммоль) 2-хинолинтиона, 1.12 г (20 ммоль) КОН, 3 мл воды, 10 мл ДМСО и 2.94 г (20 ммоль) фенилацетилена нагревают 6 ч при 100 °С и выливают в 300 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, сушат и кристаллизуют из 2-пропанола. Выход 1.95 г (74%). Т. пл. 111 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 6.86 (1H, д, J = 11.0, =CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8.21 (1H, д, J = 8.4, Н-8); 7.20–8.10 (11H, м, остальные протоны). Найдено, %: С 77.35; Н 5.21; S 12.12. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NS. Вычислено, %: С 77.53; Н 4.98; S 12.18.

**2-Аллилтиохинолин (2)** получают взаимодействием 2-хинолинтиона с бромистым аллилом в изопропиловом спирте в присутствии изопропилата натрия. Т. кип. 170 °С (5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 4.01 (2H, д, J = 7.0, SCH<sub>2</sub>); 5.10, 5.35 (2H, 2 д, д, J = 17.0 и J = 10.0, =CH<sub>2</sub>); 6.05 (1H, м, CH=); 7.20–8.00 (5H, м, Н-3,4,5,6,7); 8.04 (1H, д, J = 8.50, Н-8).

**Бромид 2-бром-2,3-дигидротиазоло[3,2-а]хинолиния (3a).** К раствору 0.94 г (5 ммоль) соединения **1a** в 30 мл ССl<sub>4</sub> прибавляют по каплям при 0 °С и при перемешивании раствор 0.52 мл (1 ммоль) брома в 30 мл ССl<sub>4</sub> в течение 30 мин. Отфильтровывают выпавший осадок, промывают ацетоном. Выход 1.31 г (75%). Т. пл. 147 °С (из этанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 5.85 (2H, м, NCH<sub>2</sub>); 6.50 (1H, м, Н-2); 7.70–8.50 (5H, м, Н-5,6,7,8,10); 8.95 (1H, д, J = 8.8, Н-9). Найдено, %: Br 46.47; S 9.32. C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NS. Вычислено, %: Br 46.04; S 9.24.

**Бромид 2-бром-3-фенил-2,3-дигидротиазоло[3,2-а]хинолиния (3c).** К раствору 0.263 г (1 ммоль) соединения **1b** в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляют по каплям при 0 °С и при перемешивании раствор 0.11 мл (2 ммоль) брома в 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в течение 30 мин. Через 1 сут отфильтровывают выпавший осадок, промывают ацетоном. Выход 0.19 г (45%). Т. пл. 168 °С (из этанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 6.67 (1H, д, J = 3.7, CHBr); 7.12 (2H, д, J = 6.2, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.40 (3H, м, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.90–8.30 (4H, м, Н-3,5,6,7); 8.48 (1H, д, J = 8.0, 5-H); 8.60 (1H, д, J = 9.0, Н-10); 9.30 (1H, д, J = 9.0, Н-9). Найдено, %: Br 37.97; S 7.37. C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NS. Вычислено, %: Br 37.76; S 7.58.

**Бромид тиазоло[3,2-а]хинолиния (4).** К раствору 0.94 г (5 ммоль) соединения **1a** в 30 мл ССl<sub>4</sub> прибавляют по каплям при 25 °С и при перемешивании раствор 0.26 мл (5 ммоль) брома в 30 мл ССl<sub>4</sub> в течение 30 мин. Через 1 сут отфильтровывают выпавший осадок, промывают ацетоном. Выход 0.71 г (53%). Т. пл. 227 °С (из этанола). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 7.96 (1H, д, д, J = 7.1, J = 8.2, Н-7); 8.15 (1H, д, д, J = 7.1, J = 8.7, Н-6); 8.42 (1H, д, J = 8.8, Н-10); 8.68 (1H, д, J = 4.1, Н-2); 8.75 (2H, м, Н-5,8); 9.0 (1H, д, J = 8.8, Н-9); 9.96 (1H, д, J = 4.1, Н-3). Найдено, %: Br 30.87; S 12.42. C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>BrNS. Вычислено, %: Br 30.03; S 12.04.

**Бромиды 3- и 2-бромметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-а]хинолиния 5 и 6.** При 0 °С к раствору 0.201 г (1 ммоль) соединения **2** в 7 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> прибавляют по каплям 0.11 мл (2 ммоль) брома в 7 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Сразу выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают ацетоном и этанолом. Получают соединение **5**. Выход 0.22 г (63%). Т. пл. 215 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 4.20 (4H, м, SCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Br); 6.69 (1H, м, Н-3); 7.87 (1H, т, J = 7.5, Н-7); 8.14 (1H, т, J = 7.7, Н-6); 8.22 (1H, д, J = 8.8, Н-10); 8.35 (2H, м, Н-5,8); 8.96 (1H, д, J = 8.8, Н-9). Найдено, %: Br 44.96; S 8.43. C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>NS. Вычислено, %: Br 44.26; S 8.88.

Через 1 сут из фильтрата отфильтровывают выпавший осадок, который, по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , является смесью бромидов **5** и **6**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **6**,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.10 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ); 4.92 (1H, м, H-2); 6.65 (1H, м,  $\text{NCH}_2$ ); 7.90 (1H, м, H-7); 8.15 (1H, м, H-6); 8.20–8.40 (3H, м, H-5,8,10); 8.97 (1H, д,  $J = 8.9$ , H-9).

**Триодид 3-иодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (7).** К раствору 0.201 г (1 ммоль) соединения **2** в 5 мл эфира приливают при перемешивании раствор 0.508 г (2 ммоль) иода в 70 мл эфира. Через 4 ч отфильтровывают выпавший осадок. Выход 0.60 г (85%). Т. пл. 151 °С (с разл.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 4.30 (4H, м,  $\text{SCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{I}$ ); 6.64 (1H, м, H-3); 7.90–8.30 (5H, м, H-5,6,7,8,10); 8.96 (1H, д,  $J = 8.8$ , H-9). Найдено, %: I 71.84; S 4.43.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{I}_4\text{NS}$ . Вычислено, %: I 71.61; S 4.52.

**Иодид 3-иодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]хинолиния (8).** К раствору 0.352 г (0.5 ммоль) трииодида **6** в 5 мл ацетона приливают раствор 0.38 г (2 ммоль) NaI в 3 мл ацетона. Через 1 ч отфильтровывают осадок, промывают ацетоном. Выход 0.22 г (96%). Т. пл. 178 °С (с разл.). Найдено, %: I 55.94; S 6.93.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{I}_2\text{NS}$ . Вычислено, %: I 55.77; S 7.05.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Д. Г. Ким, А. В. Сашин, В. А. Козловская, И. Н. Андреева, *ХГС*, 1252 (1996). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **32**, 1075 (1996)].
2. Д. Ким, Г. Г. Скворцова, Л. М. Пачкова, *Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии ацетилена и его производных*, Баку, 1979, ч. 1, с. 134.
3. Г. Г. Скворцова, Д. Г. Ким, Л. В. Андриянкова, *ХГС*, 364 (1978). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **14**, 297 (1978)].
4. W. E. Truce, J. A. Simms, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2756 (1956).
5. Б. А. Трофимов, *Успехи химии*, **50**, 248 (1981).
6. Б. А. Трофимов, С. В. Амосова, *Дивинилсульфид и его производные*, Наука, Новосибирск, 1983, с. 42.

Южно-Уральский государственный университет,  
Челябинск 454080, Россия  
e-mail: kim\_dg48@mail.ru

Поступило 28.05.2008